

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-164223

(P2001-164223A)

(43) 公開日 平成13年6月19日 (2001.6.19)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

サーチコード (参考)

C 0 9 J 161/06

C 0 9 J 161/06

4 J 0 4 0

121/02

121/02

4 L 0 3 3

D 0 6 M 15/41

D 0 6 M 15/41

15/693

15/693

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平11-351471

(22) 出願日

平成11年12月10日 (1999.12.10)

(71) 出願人 000110491

ナガセ化成工業株式会社

兵庫県飯野市龍野町中井236番地

(72) 発明者 藤井 悟

兵庫県飯野市龍野町中井236番地 ナガセ

化成工業株式会社内

(72) 発明者 渡 良三

兵庫県飯野市龍野町中井236番地 ナガセ

化成工業株式会社内

(74) 代理人 100079120

弁理士 牧野 逸郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル繊維-ゴム用水性接着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】置換フェノール系樹脂、特に、クロロフェノール系樹脂を含みながら、これを水に溶解するためのアンモニア量が格段に少なくよく、又はアンモニアに代えて、少量のアルカリ金属水酸化物を用いることができ、かくして、従来のアンモニア臭を格段に減らして、作業環境を大幅に改善したポリエステル繊維-ゴム用水性接着剤組成物を提供する。

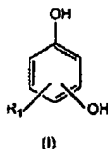
【解決手段】本発明によるポリエステル繊維-ゴム用水性接着剤組成物は、(a) ジヒドロキシベンゼン/ホルムアルデヒド樹脂と置換フェノール（特に、クロロフェノール）とホルムアルデヒドとを縮合させて得られる置換フェノール/ホルムアルデヒド樹脂とを酸又はアルカリ触媒の存在下に反応させて得られる熱可塑性樹脂と、(b) レゾルシン/ホルムアルデヒド樹脂と、(c) ゴムラテックスとを含有し、上記熱可塑性樹脂が25℃において0.4~2.0重量%濃度のアルカリ水溶液に10重量%以上の溶解性を有する。

(2) 001-164223 (P2001-164223A)

【特許請求の範囲】

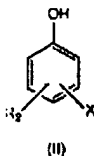
【請求項1】(a) 一般式(I)

【化1】



(式中、R₁ は水素原子又はアルキル基を示す。)で表わされるジヒドロキシベンゼンとホルムアルデヒドとを縮合させて得られるジヒドロキシベンゼン/ホルムアルデヒド樹脂と一般式(II)

【化2】



(式中、R₂ は水素原子又はアルキル基を示し、R₂ が水素原子であるとき、Xはハロゲン原子を示し、R₂ がアルキル基であるとき、Xは水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を示す。)で表わされる置換フェノールとホルムアルデヒドとを縮合させて得られる置換フェノール/ホルムアルデヒド樹脂とを酸又はアルカリ触媒の存在下に反応させて得られる熱可塑性樹脂、

(b) レゾルシン/ホルムアルデヒド樹脂、及び(c) ゴムラテックスを含有し、上記熱可塑性樹脂が25℃において0.4~2.0重量%濃度のアルカリ水溶液に10重量%以上の溶解性を有することを特徴とするポリエステル繊維-ゴム用水性接着剤組成物。

【請求項2】アルカリ水溶液がアンモニア水溶液又はアルカリ金属水酸化物水溶液である請求項1に記載のポリエステル繊維-ゴム用水性接着剤組成物。

【請求項3】ジヒドロキシベンゼンがレゾルシンである請求項1又は2に記載のポリエステル繊維-ゴム用水性接着剤組成物。

【請求項4】置換フェノール化合物がo-又はp-ハロゲン化フェノール又はp-アルキルフェノールである請求項1又は2に記載のポリエステル繊維-ゴム用水性接着剤組成物。

【請求項5】熱可塑性樹脂が25℃において0.5~1.5重量%濃度のアルカリ水溶液に10重量%以上の溶解性を有する請求項1又は2に記載のポリエステル繊維-ゴム用水性接着剤組成物。

【請求項6】アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムである請求項2に記載のポリエステル繊維-ゴム用水性接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエステル繊維とゴムとの接着に有用な水性接着剤組成物に関し、詳しくは、特に、ポリエステル繊維とゴムとを強固に接着させるのみならず、その使用に際して、作業環境を著しく改善することができるポリエステル繊維-ゴム用水性接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートを主成分とするポリエステル繊維は、すぐれた物理的及び化学的特性を有し、特に、引張強度が大きく、しかも、耐衝撃性、耐熱性、寸法安定性等にすぐれるので、タイヤ、コンベヤベルト、Vベルト、ホース等のゴム製品における補強材として広く用いられている。しかし、一般に、ポリエステルは、それ自体、官能基を僅かしかもたないために、ゴムとの接着性に劣る。

【0003】そこで、従来、ポリエステル繊維とゴムとの接着性を高めるためのポリエステル繊維の接着処理法が種々知られている。代表的には、一つは、エポキシ樹脂やポリイソシアネート化合物等の前処理剤にてポリエステル繊維を前処理した後、レゾルシンとホルムアルデヒドとの初期縮合物であるレゾルシン/ホルムアルデヒド樹脂とゴムラテックスとの水性混合物、所謂RFL液で処理する二浴型接着処理法である。他の一つは、バルカボンドE(バルナックス社製)やデナボンド(ナガセ化成工業(株)製)としてよく知られているp-クロロフェノールとレゾルシンとホルムアルデヒドとの縮合による樹脂をRFL液に配合してなる水性接着剤組成物にてポリエステル繊維を処理する一浴型接着処理法である。

【0004】しかし、前者によれば、ポリエステル繊維とゴムとの間に比較的高い接着力を得ることができる反面、前処理剤の取扱いにおいて、毒性や環境汚染に注意を払うことが必要であり、更に、2段階処理を行なう必要がある。他方、後者によれば、一浴処理が可能である利点を有するものの、p-クロロフェノールとレゾルシンとホルムアルデヒドとの縮合による樹脂を水溶化するために、大量のアンモニアを用いなければならず、かくして、衛生環境上、好ましくないのみならず、作業環境が著しいアンモニア臭を有する問題がある。

【0005】より詳細には、例えば、特公昭46-11251号公報には、p-クロロフェノールのような置換フェノールのビスヒドロキシメチル誘導体をレゾルシンと反応させて得られる樹脂を含む接着剤組成物が提案されており、同様に、特開昭56-123426号公報には、2,6-ビス(2',4'-ジヒドロキシフェニルメチル)-4-クロロフェノールとRFL液とからなる接着剤組成物が提案されている。

【0006】このような従来の一浴処理が可能であるポ

(3) 001-164223 (P2001-164223A)

リエステル繊維-ゴム用接着剤組成物は、ポリエステル繊維とゴムとの間に有効な接着力を与えることができるものの、上記p-クロロフェノールとレゾルシンとホルムアルデヒドとの縮合による樹脂のようなクロロフェノール系樹脂を水に溶解させるために、大量のアンモニア水が用いられており、このように、大量のアンモニア水の使用によって、接着剤組成物の調製の際や、更には、得られた接着剤組成物をポリエステル繊維に適用する際のアンモニアの揮発による臭気や、作業環境におけるアンモニア濃度の著しい上昇等、作業環境の悪化の問題がある。また、水分散体では、分散体自身や、これを用いた配合液の安定性に問題がある。

【0007】そこで、一方において、アンモニアを用いず、上述したようなクロロフェノール系樹脂を水に分散させることも提案されているが、しかし、このような水分散物は、安定性が十分でなく、また、この水分散物をRFL液に配合した接着剤組成物も、同様に、その安定性に問題がある。

【0008】

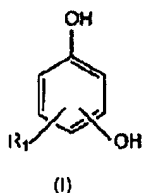
【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリエステル繊維とゴムとの接着における上述した問題を解決するためになされたものであって、ポリエステル繊維とゴムとを強固に接着させることができるのみならず、クロロフェノール系樹脂を水に溶解するためのアンモニア量が格段に少なくてよく、又はアンモニアに代えて、少量のアルカリ金属水酸化物を用いて、クロロフェノール系樹脂を水に溶解させることができ、かくして、作業環境を大幅に改善することができるポリエステル繊維-ゴム用接着剤組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によるポリエステル繊維-ゴム用水性接着剤組成物は、(a) 一般式 (I)

【0010】

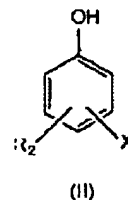
【化3】



【0011】(式中、R₁ は水素原子又はアルキル基を示す。) で表わされるジヒドロキシベンゼンとホルムアルデヒドとを縮合させて得られるジヒドロキシベンゼン/ホルムアルデヒド樹脂と一般式 (II)

【0012】

【化4】



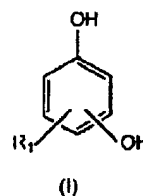
【0013】(式中、R₂ は水素原子又はアルキル基を示し、R₂ が水素原子であるとき、Xはハロゲン原子を示し、R₂ がアルキル基であるとき、Xは水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を示す。) で表わされる置換フェノールとホルムアルデヒドとを縮合させて得られる置換フェノール/ホルムアルデヒド樹脂とを酸又はアルカリ触媒の存在下に反応させて得られる熱可塑性樹脂、(b) レゾルシン/ホルムアルデヒド樹脂、及び(c) ゴムラテックスを含有し、上記熱可塑性樹脂が25℃において0.4~2.0重量%濃度のアルカリ水溶液に10重量%以上の溶解性を有することを特徴とするものである。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明によるポリエステル繊維-ゴム用水性接着剤組成物は、第1の成分(a)として、一般式 (I)

【0015】

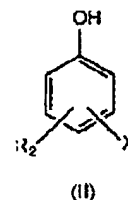
【化5】



【0016】(式中、R₁ は水素原子又はアルキル基を示す。) で表わされるジヒドロキシベンゼンとホルムアルデヒドとを縮合させて得られるジヒドロキシベンゼン/ホルムアルデヒド樹脂と一般式 (II)

【0017】

【化6】



【0018】(式中、R₂ は水素原子又はアルキル基を示し、R₂ が水素原子であるとき、Xはハロゲン原子を示し、R₂ がアルキル基であるとき、Xは水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を示す。) で表わされる置換フェノールとホルムアルデヒドとを縮合させて得られる置換フェノール/ホルムアルデヒド樹脂とを酸又はアル

(4) 001-164223 (P2001-164223A)

カリ触媒の存在下に反応させて得られる熱可塑性樹脂を含有する。

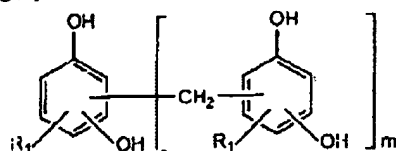
【0019】前記一般式 (I) で表わされるジヒドロキシベンゼンにおいて、 R_1 は水素原子又はアルキル基を示し、このようなジヒドロキシベンゼンの具体例として、例えば、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン又はこれらのアルキル置換体が用いられる。通常、レゾルシンが最も好ましく用いられる。ジヒドロキシベンゼンがアルキル基を有するときは、そのアルキル基は、好ましくは、炭素数1~4であり、特に、メチル基であることが好ましい。

【0020】本発明によれば、このようなジヒドロキシベンゼンとホルムアルデヒドとを縮合させて、ジヒドロキシベンゼン/ホルムアルデヒド樹脂を得るに際しては、酸触媒、アルカリ触媒のいずれを用いてもよい。

【0021】例えば、ジヒドロキシベンゼンを酸触媒の存在下にホルムアルデヒドと反応させることによって、下記一般式 (III)

【0022】

【化7】



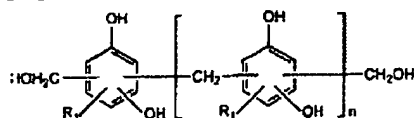
(III)

【0023】(式中、 R_1 は前記と同じであり、 m は0又は1以上の整数である。) で表わされるノボラック型のジヒドロキシベンゼン/ホルムアルデヒド樹脂を得ることができる。上記一般式 (III) において、 n は、0又は1~15の整数である。

【0024】他方、前記ジヒドロキシベンゼンをアルカリ触媒の存在下にホルムアルデヒドと反応させることによって、下記一般式 (IV)

【0025】

【化8】



(IV)

【0026】(式中、 R_1 は前記と同じであり、 n は0又は1以上の整数である。) で表わされるレゾール型のジヒドロキシベンゼン/ホルムアルデヒド樹脂を得ることができる。上記一般式 (IV) において、 n は、0又は1~15の整数である。

【0027】また、前記一般式 (II) で表わされる置換

フェノールにおいて、 R_2 は水素原子又はアルキル基を示し、 R_2 が水素原子であるとき、 X はハロゲン原子、好ましくは、塩素原子又は臭素原子であり、特に好ましくは、塩素原子である。 R_2 がアルキル基であるとき、そのアルキル基は、好ましくは、炭素数1~4であり、特に、メチル基であることが好ましく、このとき、 X がアルキル基であるときは、同様に、そのアルキル基は、好ましくは、炭素数1~4であり、特に、メチル基であることが好ましく、他方、ハロゲン原子であるときは、上記同様に、好ましくは、塩素原子又は臭素原子であり、特に好ましくは、塩素原子である。

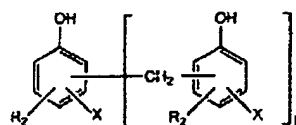
【0028】従って、このような置換フェノールの具体例として、例えば、 p -クロロフェノール、 p -ブロモフェノール、 o -クロロフェノール、 o -ブロモフェノール、 p -クレゾール、 o -クレゾール、 p -tert-ブチルフェノール等を挙げることができる。これらのなかでは、特に、 p -クロロフェノール又は o -クロロフェノールが好ましく用いられ、なかでも、 p -クロロフェノールが好ましく用いられる。

【0029】本発明によれば、このような置換フェノールとホルムアルデヒドとを縮合させて、置換フェノール/ホルムアルデヒド樹脂を得るに際しては、酸触媒、アルカリ触媒のいずれを用いてもよい。

【0030】例えば、置換フェノール化合物を酸触媒の存在下にホルムアルデヒドと反応させることによって、次の一般式 (V)

【0031】

【化9】



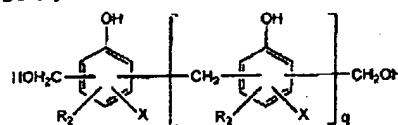
(V)

【0032】(式中、 R_2 及び X は前記と同じであり、 p は0又は1以上の整数である。) で表わされるノボラック型の置換フェノール/ホルムアルデヒド樹脂を得ることができる。上記一般式 (V) において、 p は、0又は1~15の整数である。

【0033】他方、置換フェノール化合物をアルカリ触媒の存在下にホルムアルデヒドと反応させることによって、次の一般式 (VI)

【0034】

【化10】



(VI)

(5) 001-164223 (P2001-164223A)

【0035】(式中、 R_2 及び X は前記と同じであり、 q は 0 又は 1 以上の整数である。) で表わされるレゾール型の置換フェノール/ホルムアルデヒド樹脂を得ることができる。上記一般式 (V) において、 q は、0 又は 1~15 の整数である。

【0036】本発明によれば、上述したようなジヒドロキシベンゼン/ホルムアルデヒド樹脂と置換フェノール/ホルムアルデヒド樹脂とを(ジヒドロキシベンゼン/ホルムアルデヒド樹脂)/(置換フェノール/ホルムアルデヒド樹脂)モル比 0.5~5.0 の範囲で酸又はアルカリ触媒の存在下に反応させることによって、本発明による接着剤組成物において、第 1 成分(a)である熱可塑性樹脂を得ることができる。この第 1 成分(a)である熱可塑性樹脂は、好ましくは、平均分子量 600~10000 を有する。

【0037】本発明によれば、第 1 成分(a)であるこの熱可塑性樹脂は、分子内に置換フェノール/ホルムアルデヒド樹脂からなる単位に加えて、ジヒドロキシベンゼン/ホルムアルデヒド樹脂からなる単位を有すると共に、架橋単位として、メチレン基を有し、かくして、従来のクロロフェノール系樹脂に比べて、ジヒドロキシベンゼン単位の置換フェノール単位に対する割合が高いので、格段に少量のアンモニアにて、10 重量%以上、好ましくは、15 重量%以上の濃度に水にて溶解させることができ、また、アンモニアに代えて、少量のアルカリ金属水酸化物を用いることによって、10 重量%以上、好ましくは、15 重量%以上の濃度に水にて溶解させることができる。ここに、本発明によれば、上記アルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等が用いられるが、なかでも、水酸化ナトリウムが好ましく用いられる。

【0038】特に、本発明に従って、このように、少量のアルカリ金属水酸化物を用いて、熱可塑性樹脂を水に溶解させ、これを用いて接着剤組成物とすれば、接着剤組成物がアンモニア臭をもたないのみならず、得られるポリエステル繊維-ゴム接着物において、従来の接着剤と同等の強固な接着を得ことができ、しかも、得られる接着物において、外観に有害な影響がない。

【0039】かくして、本発明によれば、上記熱可塑性樹脂は、アルカリ濃度 0.4~2.0 重量%、好ましくは、0.5~1.5 重量%のアルカリ水溶液に 10 重量%以上、好ましくは、15 重量%以上の濃度に水にて溶解する高い溶解性を有する。熱可塑性樹脂の水への溶解度の上限は、本発明において、特に制限されるものではないが、通常、40 重量%程度である。

【0040】本発明による接着剤組成物における第 2 成分(b)は、レゾルシンとホルムアルデヒドとをレゾルシン/ホルムアルデヒドモル比 1.0/0.8~1.0/2.0 の範囲でアルカリの存在下に pH 8.0 以上にて反応させて得られる初期縮合物としてのレゾルシン/ホルムアルデ

ヒド樹脂である。このようなレゾルシン/ホルムアルデヒド樹脂は、既に、RFL 液の成分として、既によく知られている。

【0041】本発明においては、第 2 成分としては、例えば、レゾルシンとホルムアルデヒドとを酸触媒の存在下に予備縮合させ、次いで、pH を 7.0 以上として、更にホルムアルデヒドを反応させることによって得られる樹脂等、種々の改質を行なった熱硬化性レゾルシン/ホルムアルデヒド樹脂も好適に用いることができる。

【0042】本発明による接着剤組成物における第 3 成分(c)としてのゴムラテックスも、既に、RFL 液の成分として、既によく知られており、本発明においては、このようなゴムラテックスとして、例えば、天然ゴムラテックス、スチレン/ブタジエン/ビニルピリジン共重合体ラテックス、スチレン/ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル/ブタジエンゴムラテックス、クロロプレンゴムラテックス、ポリブタジエンゴムラテックス、ポリイソプレンゴムラテックス等が用いられる。

【0043】本発明による接着剤組成物は、上述したようなアルカリ水溶液に可溶性の熱可塑性樹脂、レゾルシン/ホルムアルデヒド樹脂及びゴムラテックスを含有し、その配合割合は、通常、(レゾルシン/ホルムアルデヒド樹脂)/ゴムラテックス重量比は、固形分にて 1/2~1/8 の範囲が好ましく、また、アルカリ水溶液可溶性熱可塑性樹脂/(レゾルシン/ホルムアルデヒド樹脂とゴムラテックスの合計量)重量比は、固形分にて 1/1~1/15 の範囲にあり、好ましくは、1/3~1/12 の範囲である。

【0044】本発明による水性接着剤組成物は、その製造方法において、特に限定されるものではないが、通常、上述したような熱可塑性樹脂をアルカリ水溶液に溶解させ、別に、上述したようなレゾルシン/ホルムアルデヒド樹脂とゴムラテックスとからなる RFL 液を調製し、これらを混合して、均一な水溶液とすればよい。

【0045】本発明によれば、前記熱可塑性樹脂は、通常、5~30 重量%の固形分濃度のアルカリ水溶液として、また、RFL 液は、通常、5~25 重量%の固形分濃度の水溶液として用いられる。

【0046】本発明による接着剤組成物は、主として、一浴型接着処理法において好適に用いることができるが、しかし、必要に応じて、二浴型接着処理法においても用いることができる。この場合には、本発明による接着剤組成物を第一浴処理液として用い、レゾルシン/ホルムアルデヒド樹脂とゴムラテックスとからなる RFL 液を第二浴処理液として用いることが好ましい。

【0047】

【実施例】以下に参考例と共に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。以下において、「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

(7) 001-164223 (P2001-164223A)

実施例1において、p-クロロフェノールに代えて、p-ブロムフェノールを用いた以外は、実施例1と同様にして、p-ブロムフェノール/ホルムアルデヒド樹脂を調製し、以下、これを用いて、実施例1と同様にして、熱可塑性樹脂を調製し、この熱可塑性樹脂のアモニア水溶液を調製し、これをRFL液と均一に混合して、本発明による水性接着剤組成物を調製した。

【0060】実施例4

実施例1において、p-クロロフェノールに代えて、p-クレゾールを用いた以外は、実施例1と同様にして、p-クレゾール/ホルムアルデヒド樹脂を調製し、以下、これを用いて、実施例1と同様にして、熱可塑性樹脂を調製し、この熱可塑性樹脂の水酸化ナトリウム水溶液を調製し、これをRFL液と均一に混合して、本発明による水性接着剤組成物を調製した。

【0061】実施例5

(レゾルシン/ホルムアルデヒド樹脂の調製) レゾルシン220部とシュウ酸1部とを水500部に溶解させた後、これに37%ホルムアルデヒド水溶液195部をゆっくり滴下した。滴下終了後、90~100℃の温度で5時間攪拌した後、徐々に減圧し、水を留去して、赤褐色の粘稠な液体が得られた。このようにして得られた反応生成物は、平均分子量約400のノボラック型レゾルシン/ホルムアルデヒド樹脂であった。

【0062】(p-クロロフェノール/ホルムアルデヒド樹脂の調製) p-クロロフェノール128.5部、37%ホルムアルデヒド水溶液40.5部及び塩酸2部を100~110℃の温度で2時間反応させた。得られた反応混合物を冷却し、これに水酸化ナトリウム45部を加えて、反応混合物が均一な溶液となった後、これに37%ホルムアルデヒド水溶液203部を加え、40℃で24時間攪拌下に反応させ、次いで、濃塩酸を加えて、反応混合物を中和した。

【0063】得られた反応混合物を分液漏斗で処理して下層(水層)を採取し、未反応のホルムアルデヒドが検出されなくなるまで、水洗を繰り返し、その後、減圧下に水を留去して、粘稠な反応生成物を得た。

【0064】このようにして得た反応生成物は、赤外線吸収スペクトル及びゲルパーミエーションクロマトグラフィーから平均分子量約500のノボラック型のp-クロロフェノール/ホルムアルデヒド樹脂であることが確認された。

【0065】(熱可塑性樹脂の調製) 実施例1において、p-クロロフェノール/ホルムアルデヒド樹脂に代えて、上記ノボラック型のp-クロロフェノール/ホルムアルデヒド樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にして、平均分子量約2500の熱可塑性樹脂を調製した。

【0066】(上記熱可塑性樹脂のアモニア水溶液の調製) 上記熱可塑性樹脂(水分約20%)100部、水300部及び25%アンモニア水溶液10部を攪拌、混

合して、固形分20%、pH8.5、アンモニア濃度0.6%の上記熱可塑性樹脂のアルカリ水溶液を得た。

【0067】(上記熱可塑性樹脂の水酸化ナトリウム水溶液の調製) 上記熱可塑性樹脂(水分約20%)100部、水380部及び48%水酸化ナトリウム水溶液(可溶化剤)10部を攪拌、混合して、固形分20%、pH7.8、水酸化ナトリウム濃度1.2%の上記熱可塑性樹脂のアルカリ水溶液を得た。

【0068】(RFL液の調製) 水1069部、48%水酸化ナトリウム水溶液26部、37%ホルムアルデヒド水溶液69部及び接着剤(保土谷化学工業(株)製アドハーW50%水溶液)128部を25℃で2時間攪拌した後、これに固形分41%のブタジエン/スチレン/ビニルピリジン共重合体ラテックス(日本ゼオン(株)製ニボル2518FS)794部を加えて、25℃で20時間熟成して、RFL液を調製した。

【0069】(接着剤組成物の調製) 上記熱可塑性樹脂のアモニア水溶液(固形分20%)又は水酸化ナトリウム水溶液(固形分20%)400部をそれぞれ上記RFL液(固形分20%)600部を均一に混合して、本発明による水性接着剤組成物を調製した。

【0070】比較例1(p-クロロフェノール/ホルムアルデヒド樹脂の調製) p-クロロフェノール128.5部、水酸化ナトリウム44部及び水500部を混合して、均一な溶液とした。この溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液243部をゆっくり滴下した。滴下終了後、40℃にて48時間攪拌し、析出したナトリウム塩を濾取し、これを冷水に再分散させ、再濾過して、未反応のホルムアルデヒドを除去した。

【0071】次いで、上記ナトリウム塩を水に分散させ、水酢酸で中和し、pH6に調整し、得られた結晶を濾取した。この結晶を冷水で洗浄した後、乾燥させた。このようにして得られた反応生成物は、赤外線吸収スペクトル、核磁気共鳴スペクトル及びゲルパーミエーションクロマトグラフィーから2,6-ビス(2',4'-ジヒドロキシフェニルメチル)-4-クロロフェノールであることが確認された。

【0072】(熱可塑性樹脂の調製) 上記p-クロロフェノール/ホルムアルデヒド樹脂188.5部、水1000部、レゾルシン330部及びシュウ酸15部を混合し、温度95~100℃で5時間攪拌して、反応させた後、冷却して、析出した樹脂を濾取した。この樹脂を冷水に再分散させ、再濾過して、未反応のレゾルシンを除去して、熱可塑性樹脂を得た。

【0073】(接着剤組成物の調製) 上記熱可塑性樹脂(固形分約80%)100部を5規定アンモニア水溶液300部に溶解して、固形分20%、pH10.8、アンモニア濃度6.7%の上記熱可塑性樹脂のアモニア水溶液を得て、これを接着剤組成物とした。

【0074】

(8) 001-164223 (P2001-164223A)

【表1】

	熱可塑性樹脂のアルカリ水溶液				接着剤組成物	
	置換フェノール	アルカリ	アルカリ濃度 (%)	pH	接着力 (kg/cm)	アンモニア臭
実施例1	p-クロロフェノール	アンモニア	0.5	8.4	18.2	H
		水酸化ナトリウム	1.0	7.8	18.0	A
実施例2	o-クロロフェノール	アンモニア	0.5	8.1	18.0	B
		水酸化ナトリウム	1.0	7.6	18.0	A
実施例3	p-ブロモフェノール	アンモニア	0.5	8.4	16.2	B
実施例4	p-クレゾール	水酸化ナトリウム	1.0	7.8	16.6	A
実施例5	p-クロロフェノール	アンモニア	0.6	8.5	17.9	B
		水酸化ナトリウム	1.2	7.6	17.8	A
比較例1		アンモニア	6.7	10.8	17.8	C

【0075】

【発明の効果】以上のように、本発明によるポリエステル繊維-ゴム用水性接着剤組成物は、第1の成分として、前記ジヒドロキシベンゼン/ホルムアルデヒド樹脂と置換フェノール/ホルムアルデヒド樹脂とを酸又はアルカリ触媒の存在下に反応させて得られる熱可塑性樹脂を含有すると共に、第2成分としてのレゾルシン/ホルムアルデヒド樹脂と第3成分としてのゴムラテックスとを含有してなり、ポリエステル繊維とゴムとの間に強固

な接着を達成することができることは勿論、上記第1の成分である熱可塑性樹脂は、従来のクロロフェノール系樹脂に比べて、格段に少量のアンモニアを用いて水に溶解させることができ、また、アンモニアに代えて、少量の水酸化ナトリウムを用いて、容易に溶解させることができ、従って、従来のように、クロロフェノール系の樹脂を水に溶解するために多量のアンモニアを必要とせず、かくして、作業環境を大幅に改善することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 細見 哲也
兵庫県龍野市龍野町中井236番地 ナガセ
化成工業株式会社内

Fターム(参考) 4J040 CA011 CA012 CA051 CA052
CA071 CA072 CA081 CA082
CA101 CA102 CA151 CA152
EB051 EB052 EB061 EB062
GA17 JA03 LA01 LA11 MA10
MA12 MB02 NA16
4L033 AA07 AB01 AC11 CA34 DA07

(6) 001-164223 (P2001-164223A)

【0048】また、ポリエステル繊維コード-ゴム接着物の接着力は、次の方法にて評価した。即ち、上燃数40/10cm、下燃数40/10cmのポリエステル繊維からなるコードを接着剤組成物に浸漬し、定長下に240℃で1分間、熱処理した。このように処理したポリエステル繊維コードを下記の組成を有する未加硫ゴム配合物に埋設し、温度150℃、圧力20kgf/cm²

未加硫ゴム配合物の組成

スチレン/ブタジエンゴム	96部
ブタジエンゴム	30部
ステアリン酸	2部
亜鉛華3号	3部
HAFカーボン	85部
アロマ	20部
老化防止剤	1部
加硫促進剤	1.2部
硫黄	1.5部

【0050】実施例1

(レゾルシン/ホルムアルデヒド樹脂の調製) レゾルシン220部とシュウ酸1部とを水500部に溶解させた後、これに37%ホルムアルデヒド水溶液130部をゆっくり滴下した。滴下終了後、90~100℃の温度で5時間攪拌した後、徐々に減圧し、水を留去して、赤褐色の粘稠な液体を得た。このようにして得られた反応生成物は、平均分子量約300のノボラック型レゾルシン/ホルムアルデヒド樹脂であった。

【0051】(p-クロロフェノール/ホルムアルデヒド樹脂の調製) p-クロロフェノール128.5部、水酸化ナトリウム44部及び水500部を混合して、均一な溶液とした。この溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液243部をゆっくり滴下した。滴下終了後、40℃にて48時間攪拌し、析出したナトリウム塩を濾取し、これを冷水に再分散させ、再濾過して、未反応のホルムアルデヒドを除去した。

【0052】次いで、上記ナトリウム塩を水に分散させ、水酢酸で中和し、pH6に調整し、得られた結晶を濾取した。この結晶を冷水で洗浄した後、乾燥させた。このようにして得られた反応生成物は、赤外線吸収スペクトル、核磁気共鳴スペクトル及びゲルパーミエーションクロマトグラフィーから2,6-ビス(2',4'-ジヒドロキシフェニルメチル)-4-クロロフェノールであることが確認された。

【0053】(熱可塑性樹脂の調製) 前記レゾルシン/ホルムアルデヒド縮合物400部、p-クロロフェノール/ホルムアルデヒド樹脂188.5部及び水1000部をフラスコ内で温度90~100℃で3時間攪拌した後、温度を60℃とし、徐々に減圧にして、水を留去することによって、平均分子量約2300の熱可塑性樹脂を調製した。

【0054】(上記熱可塑性樹脂のアンモニア水溶液の

の条件下に30分間、加圧加熱し、加硫して、ポリエステル繊維コード-ゴム接着物を得た。この接着物について、H-テストにて常温で接着力を測定した。結果を表1に示す。表1のアンモニア臭の欄中、Aはアンモニア臭がない、Bは極めて僅かにのみある、Cは強い、を意味する。

【0049】

調製) 上記熱可塑性樹脂(水分約10%)100部、水350部及び25%アンモニア水9部を攪拌、混合して、固形分20%、pH8.4、アンモニア濃度0.5%の上記熱可塑性樹脂のアンモニア水溶液を得た。

【0055】(上記熱可塑性樹脂の水酸化ナトリウム水溶液の調製) 上記熱可塑性樹脂(水分約10%)100部、水350部及び48%水酸化ナトリウム水溶液10部を攪拌、混合して、固形分20%、pH7.8、水酸化ナトリウム濃度1.0%の上記熱可塑性樹脂の水酸化ナトリウム水溶液を得た。

【0056】(RFL液の調製) 水1069部、48%水酸化ナトリウム水溶液26部、37%ホルムアルデヒド水溶液69部及び接着助剤(保土谷化学工業(株)製アドハーW50%水溶液)128部を25℃で2時間攪拌した後、これに固形分41%のブタジエン/スチレン/ビニルピリジン共重合体ラテックス(日本ゼオン(株)製ニポール2518FS)794部を加えて、25℃で20時間熟成して、RFL液を調製した。

【0057】(接着剤組成物の調製) 上記熱可塑性樹脂のアンモニア水溶液又は水酸化ナトリウム水溶液(固形分20%)400部と上記RFL液(固形分20%)600部を均一に混合して、本発明による水性接着剤組成物を調製した。

【0058】実施例2

実施例1において、p-クロロフェノールに代えて、o-クロロフェノールを用いた以外は、実施例1と同様に、o-クロロフェノール/ホルムアルデヒド樹脂を調製し、以下、これを用いて、実施例1と同様に、熱可塑性樹脂を調製し、この熱可塑性樹脂のアンモニア水溶液及び水酸化ナトリウム水溶液を調製し、これをそれぞれRFL液と均一に混合して、本発明による水性接着剤組成物を調製した。

【0059】実施例3